

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 754**

51 Int. Cl.:

C03C 1/00 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2006 PCT/EP2006/069374**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2007 WO07065910**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2006 E 06841287 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 1957421**

54 Título: **Vidrio, vitrocerámica, artículos y proceso de fabricación**

30 Prioridad:

07.12.2005 FR 0512394

13.12.2005 FR 0512588

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.10.2018

73 Titular/es:

EUROKERA (100.0%)

B.P. 1

77640 Jouarre, FR

72 Inventor/es:

COMTE, MARIE

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 684 754 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Vidrio, vitrocerámica, artículos y proceso de fabricación

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a materiales de vidrio y de vitrocerámica y a procesos para fabricar dichos materiales. En particular, la presente invención se refiere a materiales de vitrocerámica que comprenden solución o soluciones de sólidos de β -cuarzo o (y) β -espodumeno como la fase o fases cristalinas predominantes, a artículos que comprenden dichos materiales y a procesos para fabricar dichos materiales y artículos de vitrocerámica. La presente invención es útil, por ejemplo, fabricando material de vitrocerámica para su uso en placas de cocina, ventanas de hornos y similares.

15 **Antecedentes de la invención**

Los materiales vitrocerámicos comprenden fases cristalinas y fases vítreas. Debido a las estructuras únicas, tienen propiedades físicas excepcionales, tales como resistencia y coeficiente de expansión térmico que los permiten usarse en una amplia gama de productos. Una aplicación particularmente interesante del material vitrocerámico de β -cuarzo y/o β -espodumeno es en placas de cocina, en ventanas de chimeneas y similares. Se ha comercializado exitosamente una serie de placas de cocina y ventanas de chimeneas de vitrocerámica.

El proceso de fabricación del material vitrocerámico incluye típicamente tres etapas: (i) fundición del vidrio precursor; (ii) formación del vidrio precursor en las formas deseadas; y (iii) tratamiento con calor el objeto de vidrio con forma de tal manera que se formen fases cristalinas en el artículo de vidrio. La última etapa comprende típicamente dos etapas: (iii-a) tratar el artículo de vidrio a una temperatura relativamente baja donde se permite que se formen núcleos cristalinos, que se denomina típicamente la etapa de nucleación; y (iii-b) tratar el artículo de vidrio con núcleos a una temperatura mayor donde se permite que la fase cristalina crezca en un grado deseado.

Como es típico en la fundición de vidrio, en la etapa (i), se emplea un agente clarificante al fabricar el vidrio precursor. Dicho agente clarificante libera gas a temperatura elevada donde el vidrio se funde y se clarifica. El gas liberado facilita el escape de las burbujas de gas que de otra manera se quedarían atrapadas dentro del vidrio. Históricamente, se usaron As_2O_3 y/o Sb_2O_3 como agentes clarificantes eficaces. Debido al aumento de las preocupaciones medioambientales, As_2O_3 y Sb_2O_3 van a eliminarse de dichos productos en el futuro cercano. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar un sistema clarificante alternativo que pueda clarificar eficientemente el vidrio durante la etapa de fundición del vidrio sin impactar negativamente de forma significativa la etapa de formación y las propiedades deseadas de los artículos pretendidos de vitrocerámica y el proceso de fabricación. El documento US 2005/0252503 desvela vitrocerámicas de litio-alumino-silicato, la composición de las cuales contiene al menos un agente clarificante, del grupo que consiste en As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 , compuestos de sulfato y/o cloruro, en una cantidad total de hasta el 0,8 % en peso. Su ejemplo 13 desvela más específicamente una vitrocerámica libre de arsénico y antimonio y la composición base que se dopa con los ingredientes colorantes identificados: SnO_2 (0,25 % en peso), V_2O_5 (0,003 % en peso) y CeO_2 (0,1 % en peso).

La presente invención satisface esta necesidad.

45 **Sumario de la invención**

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un material vitrocerámico que contiene una solución sólida de β -cuarzo o (y) β -espodumeno, como fase o fases cristalinas predominantes y esencialmente libre de arsénico y antimonio, caracterizado por que su composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos, es como se especifica en el siguiente párrafo [0009] (realmente comprende del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 %, de SnO_2 ; y del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 %, de CeO_2 y/o MnO_2).

De acuerdo con cierta realización del material vitrocerámico de la presente invención, comprende tanto SnO_2 como CeO_2 .

De acuerdo con ciertas realizaciones distintas del material vitrocerámico de la presente invención, comprende tanto SnO_2 como MnO_2 .

El material vitrocerámico de la presente invención tiene una composición, expresada en términos de porcentaje en peso en una base de óxido, que consiste esencialmente en: SiO_2 50-75; Al_2O_3 17-27; Li_2O 2-6; MgO 0-5; ZnO 0-5; TiO_2 0-5; ZrO_2 0-5; BaO 0-3; SrO 0-3; CaO 0-3; Na_2O 0-3; K_2O 0-3; P_2O_5 0-8; B_2O_3 0-3; SnO_2 0,15-0,3; CeO_2 y/o MnO_2 0,7-1,5.

De acuerdo con ciertas realizaciones del material vitrocerámico de la presente invención, tiene una composición expresada en términos de porcentaje en peso en una base de óxido, que consiste esencialmente en: SiO_2 65-70; Al_2O_3 18-22; Li_2O 2,5-4; MgO 0,5-2; ZnO 1-3; TiO_2 1,5-3,5; ZrO_2 0-2,5; BaO 0-2; SrO 0-2; CaO 0-2; Na_2O 0-1; K_2O 0-

1,5; P₂O₅ 0-3; SnO₂ 0,15-0,25; CeO₂ y/o MnO₂ 0,8-1,5.

5 De acuerdo con ciertas realizaciones del material vitrocerámico de la presente invención, tiene una composición expresada en términos de porcentaje en peso en una base de óxido, que consiste esencialmente en: SiO₂ 65-70; Al₂O₃ 18-19,8; Li₂O 3,8; MgO 0,55-1,5; ZnO 1,2-2,8; TiO₂ 1,8-3,2; BaO 0-1,4; SrO 0-1,4, con BaO+SrO 0,4-1,4, con MgO+BaO+SrO 1,1-2,3; ZrO₂ 1,0-2,5; Na₂O 0-<1,0; K₂O 0-<1,0, con Na₂O + K₂O, 0-<1,0, con (2,8Li₂O+1,2ZnO)/5,2MgO >1,8; SnO₂ 0,15-0,3 ventajosamente del 0,15 al 0,25 %; CeO₂ y/o MnO₂ 0,7-1,5 ventajosamente del 0,8 al 1,5 %.

10 De acuerdo con ciertas realizaciones del material vitrocerámico de la presente invención, la composición de la que comprende además una cantidad eficaz de al menos un colorante, ventajosamente seleccionado de CoO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, NiO, CuO y V₂O₅.

15 Un segundo aspecto de la presente invención implica un artículo hecho del material vitrocerámico de la presente invención descrito en resumen anteriormente y en detalle a continuación, que es una placa de cocina, un utensilio para cocinar, una placa de horno microondas, una ventana de chimenea, una puerta de incendios, una ventana de horno de pirólisis o de catálisis.

20 Un tercer aspecto de la presente invención implica el vidrio precursor del material vitrocerámico descrito en resumen anteriormente y en detalle a continuación.

25 Un cuarto aspecto de la presente invención es un proceso para fabricar el material vitrocerámico de la presente invención descrito en resumen anteriormente y en detalle a continuación, que comprende el tratamiento térmico de un vidrio de aluminio-silicato de litio, que es un precursor de dicho material vitrocerámico, en condiciones que aseguren su ceramización, conteniendo dicho vidrio, con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico, ni antimonio, caracterizado por que la composición de dicho vidrio corresponde a aquella de un material vitrocerámico de la invención (expresado en porcentajes en peso de óxidos, comprende: del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 %, de SnO₂; y del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 %, de CeO₂ y/o MnO₂).

30 De acuerdo con ciertas realizaciones del proceso de la presente invención, comprende sucesivamente las siguientes etapas:

- 35 - fundir un vidrio de aluminio-silicato de litio o una carga inorgánica, que sea un precursor de dicho vidrio, no conteniendo dicho vidrio o dicha carga, con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio y conteniendo una cantidad eficaz y sin exceso de al menos un agente clarificante; seguido de clarificar el vidrio en estado fundido obtenido;
- enfriar el vidrio clarificado en estado fundido obtenido y, simultáneamente, darle forma de la forma deseada para el artículo buscado;
- 40 - ceramizar dicho vidrio con forma,

caracterizado por que la composición de dicho vidrio o dicha carga corresponde a aquella de una vitrocerámica de la invención (expresada en porcentajes en peso de óxidos, comprende del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 %, de SnO₂; y del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 %, de CeO₂ y/o MnO₂).

45 Ciertas realizaciones del proceso de la presente invención se caracterizan además por que se usan eficazmente SnO₂ y CeO₂ y/o MnO₂, en las cantidades indicadas, para clarificar el dicho vidrio precursor.

50 Ciertas realizaciones del proceso de la presente invención se caracterizan además por que la composición de dicho vidrio o dicha carga comprende una cantidad eficaz de al menos un colorante de tipo óxido metálico, el metal del cual es capaz de existir en diferentes valencias, ventajosamente que consiste en V₂O₅; y por que se usan eficazmente SnO₂ y CeO₂ y/o MnO₂, en las cantidades indicadas, para clarificar el dicho vidrio precursor y estabilizar el color del material vitrocerámico durante el envejecimiento.

55 Un quinto aspecto de la presente invención se refiere al uso de SnO₂ en combinación con CeO₂ y/o MnO₂, en las cantidades a continuación, expresadas en porcentajes en peso de óxidos de la composición de dicho vidrio, para la clarificación de un vidrio que es el precursor de un material vitrocerámico que contiene una solución sólida de β-cuarzo o (y) β-espodumeno como fase o fases cristalinas predominantes y, con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio:

- 60 - del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 % de SnO₂; y
- del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 % de CeO₂ y/o MnO₂.

Un sexto aspecto de la presente invención se refiere al uso de SnO₂ en combinación con CeO₂ y/o MnO₂, en las cantidades a continuación expresadas en porcentajes en peso de óxidos de la composición de dicho vidrio:

65

- del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 % de SnO₂; y
- del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 % de CeO₂ y/o MnO₂,

para:

- 5
- (A) la clarificación de un vidrio que es el vidrio precursor de un material vitrocerámico que contiene (i) una solución sólida de β -cuarzo o (y) β -espodumeno como fase o fases cristalinas predominantes; (ii) una cantidad eficaz de al menos un colorante de tipo óxido metálico, el metal del cual es capaz de existir en diferentes valencias; y (iii) con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio, y que contiene ventajosamente
- 10 que consiste en V₂O₅; y
- (B) estabilizar el color del material vitrocerámico obtenido a partir de dicho vidrio durante el envejecimiento.

Breve descripción de los dibujos

- 15 El único dibujo, la Figura 1, es un diagrama que muestra la curva de transmisión de luz de una serie de materiales vitrocerámicos.

Descripción detallada de la invención

- 20 La presente invención tiene como su objeto:

- materiales vitrocerámicos novedosos que contienen una solución de sólidos de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones de sólidos de β -cuarzo y β -espodumeno), como fase o fases cristalinas predominantes;
- artículos fabricados a partir de dichos materiales vitrocerámicos novedosos;
- 25 - vidrios de aluminio-silicatos de litio, precursores de dichos materiales vitrocerámicos novedosos;
- métodos de preparación de los materiales vitrocerámicos novedosos anteriormente mencionados y los artículos anteriormente mencionados hechos a partir de dichos materiales vitrocerámicos novedosos.

- 30 La presente invención también tiene su objeto del uso de una combinación específica de compuestos en la clarificación de un vidrio precursor, e incluso en la dicha clarificación y en la estabilización del color en el envejecimiento del material vitrocerámico coloreado (por la acción dentro de al menos un tinte de óxido metálico cuyo elemento metálico probablemente existe en varias valencias, tal como V₂O₅) obtenido a partir de dicho vidrio.

- 35 Dicha presente invención reposa sobre la acción, dentro de las composiciones de los materiales vitrocerámicos y vidrios anteriormente mencionados, de una combinación específica de compuestos para proporcionar, en particular, la función de clarificación del vidrio.

- 40 Los materiales vitrocerámicos que contienen una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones de sólidos de β -cuarzo y β -espodumeno) como fase o fases cristalinas predominantes son materiales de por sí conocidos, obtenidos por el tratamiento térmico de vidrios o cargas minerales. Estos materiales se usan en diversos contextos, notablemente como un sustrato para placas de cocinas y ventanas de incendios.

Se conocen vitrocerámicas transparentes, opalescentes e incluso opacas en una diversidad de colores.

- 45 La fabricación de artículos de vitrocerámica de β -cuarzo y/o β -espodumeno incluye tres etapas principales sucesivas:

- una primera etapa de fundir un vidrio inorgánico o una carga, un precursor de dicho vidrio, realizada generalmente a una temperatura entre 1.550 y 1.650 °C,
- 50 - una segunda etapa de enfriar y dar forma al vidrio en estado fundido obtenido y
- una tercera etapa de cristalizar o ceramizar el vidrio enfriado con forma mediante un tratamiento térmico adecuado.

- 55 Después de la etapa de fundición inicial, es importante eliminar inclusiones gaseosas de la masa de vidrio en estado fundido tan eficientemente como sea posible. Para este fin se usa al menos un agente clarificante.

Se ha usado generalmente óxido de arsénico (As₂O₃) en los métodos hasta ahora, típicamente más del 0,1 % y menos del 1 % en peso. También se ha usado óxido de antimonio (Sb₂O₃) a relaciones más altas.

- 60 Dada la toxicidad de estos productos y las regulaciones drásticas en aumento en el efecto (con respecto a la seguridad y la protección medioambientales), se observa evitar el uso de estos productos; se están investigando otros compuestos menos tóxicos, incluso no tóxicos, para su uso como agentes clarificantes.

- 65 Por razones obvias de economía, sin embargo, la modificación de los métodos industriales actuales no se desea. En particular, no se desea el funcionamiento a temperatura más alta, con el aumento implicado en requisitos de energía y el empeoramiento de los problemas relacionados con la corrosión.

De esta manera se prevén compuestos distintos de óxido de arsénico y óxido de antimonio que, usando los mismos métodos, sean eficaces como agentes clarificantes (sustitutos para dichos óxidos) para el vidrio que se va a ceramizar.

5 Sobre y por encima de su papel como un agente clarificante, el óxido de arsénico puede actuar confiriendo color, generalmente oscuro, a los materiales vitrocerámicos que lo contienen. Actúa, para este fin, sobre el vanadio (un elemento metálico propenso a existir en varias valencias) presente. En el vidrio precursor, el vanadio presente - generalmente añadido a aproximadamente el 0,2 % en peso - está principalmente en un estado oxidado (V^{5+}) y el vidrio anteriormente mencionado presenta solamente coloración débil. Durante la ceramización, el arsénico reduce al vanadio (en forma V^{4+} y/o V^{3+}); esto da lugar a una fuerte absorción en los intervalos visible e infrarrojo cercano y al final da al material vitrocerámico un color oscuro. Sin embargo, durante la vitroceramización, la reacción entre el arsénico y el vanadio nunca se completa; la reacción tiende a continuar cuando el material vitrocerámico se calienta más tarde. De esta manera, se observa una reducción en la transmisión visible e infrarroja cuando el material vitrocerámico se somete a un proceso conocido como envejecimiento durante 100 h a 700 °C. En vista de las observaciones anteriores, se espera sinceramente que los compuestos sustitutos del óxido de arsénico a usarse como agente clarificante no interfieran con la obtención, después de la ceramización, del color oscuro, cuando se desea, y sería adicionalmente ventajoso si aseguran una mejor estabilidad del color anteriormente mencionado a partir del envejecimiento.

20 Numerosos documentos de la técnica anterior - JP 11 100 229, JP 11 100 230, DE 19 939787.2, WO 02/16279, EP 0 156 479, US 5 446 008, US 6 673 729 y EP 1 398 303 - proporcionan la acción de SnO_2 y CeO_2 separadamente (SnO_2 o CeO_2) o en combinación (SnO_2 y CeO_2), como un agente clarificante para los vidrios precursores de materiales vitrocerámicos. Los documentos anteriormente mencionados no incluyen, sin embargo, una descripción de combinaciones de SnO_2 y CeO_2 específicas.

25 El uso de SnO_2 (independientemente de CeO_2) se ilustró, por otro lado, expresamente como un agente clarificante.

Las solicitudes de patente JP 11 100 229 y 11 100 230 describen un uso tal de óxido de estaño (SnO_2), solo o en combinación con cloro (Cl), a un nivel de: SnO_2 : 0,1-2 % en peso; y Cl: 0-1 % en peso.

30 Las solicitudes DE 19 938 787.2 y WO 02/16279 ilustran más particularmente el uso de óxido de estaño, actuando a menos del 1 % en peso. Los documentos anteriormente descritos describen clarificación de vidrio llevada a cabo a temperaturas mayores de 1.700 °C y, de hecho, no se incluyen detalles con respecto al rendimiento de la clarificación obtenida.

35 El inventor, confrontado con este problema técnico de proporcionar agentes clarificantes para sustituir por As_2O_3 y/o Sb_2O_3 , estudió el rendimiento de SnO_2 y demostró que este compuesto no es completamente satisfactorio él solo.

40 La efectividad de SnO_2 , como un agente clarificante para vidrios precursores de materiales vitrocerámicos, aumenta con la cantidad del uso del SnO_2 anteriormente mencionado. Es posible obtener de esta manera buenos resultados con respecto a la clarificación de los vidrios anteriormente mencionados, buenos resultados que son casi comparables con aquellos obtenidos hasta la fecha con As_2O_3 en particular, usando cantidades adecuadas de SnO_2 . Sin embargo, la acción de estas cantidades adecuadas eficaces desde el punto de vista de la clarificación es perjudicial:

45 - en primer lugar, debido a la baja solubilidad del SnO_2 en el vidrio. Los problemas de desvitrificación y las dificultades de la implementación de la fundición se observan muy rápidamente; y
 - segundo, debido al poder de reducción del SnO_2 . El SnO_2 es propenso a reducir los óxidos de metales de transición presentes en el vidrio, en particular óxido de vanadio, y de esta manera influyen fuertemente en el color de la cerámica considerada. En su presencia, en cantidades eficaces para clarificar vidrios precursores, el color del material vitrocerámico final es difícil de controlar.

De esta manera está claro que no es satisfactorio proponer usar SnO_2 como un agente clarificante eficaz en lugar de agentes clarificantes convencionales (As_2O_3 y/o Sb_2O_3)

55 De la misma manera, el uso de CeO_2 como un agente clarificante (independientemente de SnO_2 , del 0,2 al 1,3 % en peso) se ha ilustrado expresamente en la solicitud EP 0 156 479. Los inventores han demostrado que este óxido, usado solo, apenas es eficaz.

60 En último lugar, algunos documentos de la técnica anterior mencionan el uso de SnO_2 , CeO_2 y/o MnO_2 como tintes. La patente de EE.UU. 4.461.830 describe de esta manera materiales vitrocerámicos que contienen As_2O_3 como un agente clarificante cuya carga colorante es probable que contenga CeO_2 (del 0 al 3 % en peso) y SnO_2 (del 0 al 1,5 % en peso). Ningún ejemplo ilustra la acción conjunta de CeO_2 y SnO_2 .

65 El inventor merece crédito por haber demostrado, en dicho contexto, el interés de las combinaciones específicas " SnO_2 + CeO_2 y/o MnO_2 " y por haber observado, sorprendentemente, que dichas combinaciones específicas son

eficaces como agente clarificante para vidrio precursor y como un estabilizante en el envejecimiento para el color del material vitrocerámico coloreado obtenido a partir de dicho vidrio. Dentro de las combinaciones anteriormente citadas, SnO₂ actúa a bajos niveles y de esta manera los problemas mencionados anteriormente se minimizan o incluso se evitan.

5 Cuando se añaden a una mezcla de materiales brutos vitrificables, SnO₂, CeO₂ y MnO₂ tienden cada uno a liberar oxígeno cuando la temperatura del baño de vidrio aumenta, que a priori soporta el fenómeno de clarificación. La cantidad del oxígeno liberado y el intervalo de temperatura sobre el que se libera dependen de los equilibrios rédox establecidos entre los diversos elementos multivalentes presentes en el baño de vidrio anteriormente mencionado.

10 Sorprendentemente, se observó que las combinaciones específicas "SnO₂ + CeO₂ y/o MnO₂" de la invención son particularmente eficaces.

15 De esta manera, el primer objeto de la presente invención se refiere a materiales vitrocerámicos que contienen una solución de sólidos de β-cuarzo o de β-espodumeno (soluciones de sólidos de β-cuarzo y β-espodumeno) como fase o fases cristalinas predominantes y que contiene con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico (As) ni antimonio (Sb), cuya composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos con respecto al peso total, comprende:

- 20 - del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 % de SnO₂; y
- del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 % de CeO₂ y/o MnO₂.

25 Los materiales vitrocerámicos anteriormente mencionados contienen de forma característica óxido de estaño en una cantidad no excesiva (≤ 0,3 % en peso), en referencia a los problemas anteriormente mencionados. También contienen óxido de cerio y/u óxido de manganeso en una cantidad no excesiva (≤ 1,5 % en peso), principalmente en referencia a los problemas de coloreado. Contienen los anteriormente mencionados óxidos de estaño, cerio y/o manganeso en las cantidades mínimas indicadas (SnO₂ ≥ 0,15 %; CeO₂ y/o MnO₂ ≥ 0,7 %), en referencia a la efectividad buscada, principalmente al nivel de clarificación.

30 Los materiales vitrocerámicos anteriormente mencionados contienen estos compuestos de una forma original y característica, en las cantidades indicadas, con referencia a los problemas técnicos descritos anteriormente, de forma principal aquel de la clarificación de los precursores vítreos de los materiales vitrocerámicos anteriormente mencionados.

35 Dentro de los materiales vitrocerámicos de la invención, se encuentran ventajosamente SnO₂ y CeO₂, o SnO₂ y MnO₂ en las cantidades indicadas anteriormente.

Las combinaciones recomendadas de "SnO₂ + CeO₂ y/o MnO₂" son eficaces e indudablemente hacen posible prescindir de los agentes clarificantes tradicionales tóxicos (As₂O₃ y/o Sb₂O₃).

40 Dentro de los materiales vitrocerámicos de la invención, no están presentes As₂O₃ y/o Sb₂O₃, suponiendo que están presentes, en cantidades eficaces, en referencia a la clarificación de los vidrios precursores de los materiales cerámicos anteriormente mencionados. Si están presentes As y/o Sb, lo son como elementos traza, en cantidades generalmente menores de 200 ppm. La presencia de dichas trazas no puede excluirse. Las trazas anteriormente mencionadas vienen, por ejemplo, de impurezas en los materiales brutos usados. Los detalles específicos anteriores se dan en referencia al circunloquio "que no contiene, con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio" usado en la presente descripción y las reivindicaciones adjuntas, para calificar los materiales vitrocerámicos y sus vidrios precursores.

50 Sin embargo, puede no excluirse que los materiales vitrocerámicos de la invención contengan otros compuestos activos como un agente clarificante. Solamente está de acuerdo con una realización ventajosa que no contengan dichos compuestos.

Dentro del ámbito de otra realización, independientemente de lo anterior, los materiales vitrocerámicos de la invención no contienen flúor.

55 Se describen a continuación materiales vitrocerámicos del primer objeto de la invención cuya composición, expresada en porcentajes de peso de óxido, consiste esencialmente en:

SiO ₂	50-75	ventajosamente 65-70
Al ₂ O ₃	17-27	ventajosamente 18-22
Li ₂ O	2-6	ventajosamente 2,5-4
MgO	0-5	ventajosamente 0,5-2
ZnO	0-5	ventajosamente 1-3

TiO ₂	0-5	ventajosamente 1,5-3,5
ZrO ₂	0-5	ventajosamente 0-2,5
BaO	0-3	ventajosamente 0-2
SrO	0-3	ventajosamente 0-2
CaO	0-3	ventajosamente 0-2
Na ₂ O	0-3	ventajosamente 0-1
K ₂ O	0-3	ventajosamente 0-1,5
P ₂ O ₅	0-8	ventajosamente 0-3
B ₂ O ₃	0-3	
SnO ₂	0,15-0,3	ventajosamente 0,15-0,25
CeO ₂ y/o MnO ₂	0,7-1,5	ventajosamente 0,8-1,5

Los intervalos ventajosos indicados anteriormente han de considerarse independientemente unos de otros y en combinación entre sí. De esta manera, los materiales vitrocerámicos de la invención presentan ventajosamente la composición en peso indicada anteriormente en la columna más a la derecha.

5 Se ha indicado que las composiciones en cuestión "consisten esencialmente en" la lista dada de óxidos. Esto significa que dentro de las composiciones anteriormente dichas la suma de los óxidos listados representa al menos un 95 %, generalmente al menos un 98 % en peso. De hecho, pueden encontrarse otros elementos tales como óxido de lantano, óxido de itrio y tintes (véase adicionalmente), en pequeñas cantidades, dentro de las composiciones
10 anteriormente mencionadas.

Con respecto a los intervalos indicados para la cantidad de acción de SnO₂ por un lado y CeO₂ y/o MnO₂ por otro, son, en general, ventajosamente del 0,15 al 0,25 y del 0,8 al 1,5, respectivamente.

15 Estas tres observaciones también son aplicables a las composiciones de material vitrocerámico a continuación.

En la solicitud EP-A-0 437 228, el solicitante describió materiales vitrocerámicos con propiedades interesantes, en particular ceramización rápida. Dichos materiales vitrocerámicos se refieren ventajosamente a la presente invención. De esta manera son materiales vitrocerámicos también parte del primer objeto de la invención cuya composición
20 expresada en porcentajes de peso de óxido consiste esencialmente en:

SiO ₂	65-70
Al ₂ O ₃	18-19,8
Li ₂ O	2,5-3,8
MgO	0,55-1,5
ZnO	1,2-2,8
TiO ₂	1,8-3,2
BaO	0-1,4
SrO	0-1,4
con BaO+ SrO	0,4-1,4
con MgO+ BaO+ SrO	1,1-2,3
ZrO ₂	1,0-2,5
Na ₂ O	0-<1,0
K ₂ O	0-<1,0
con Na ₂ O+ K ₂ O	0-<1,0
con (2,8 Li ₂ O+1,2 ZnO) /5,2 MgO	>1,8
SnO ₂	0,15-0,3
CeO ₂ y/o MnO ₂	0,7-1,5

Como se hace referencia anteriormente, los materiales vitrocerámicos de la invención contienen probablemente tintes. Su composición es probable que contenga de esta manera una cantidad eficaz (en referencia al efecto de
25 color buscado) de al menos un tinte. Dicho tinte o tintes se seleccionan ventajosamente de entre CoO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, NiO, CuO y V₂O₅ (de esta manera tomados separadamente o en combinación). Aquellos expertos en la materia no

son inconscientes de que V_2O_5 (un tinte de óxido metálico cuyo elemento metálico, el vanadio, existe probablemente con varias valencias) se añade habitualmente a la mezcla de materiales brutos para obtener materiales vitrocerámicos oscuros. De esta manera, los materiales vitrocerámicos de la invención contienen ventajosamente del 0,03 al 0,15 % de óxido de vanadio.

5 El segundo objeto de la presente invención se refiere a artículos vitrocerámicos como se describen anteriormente, conteniendo dicho material vitrocerámico conjuntamente en su composición SnO_2 y CeO_2 y/o MnO_2 en las cantidades especificadas anteriormente. Los artículos anteriormente mencionados pueden consistir en particular en
10 placas de cocinas, utensilios de cocina, placas de horno microondas, ventanas de chimeneas, puertas de incendios, ventanas de incendios y ventanas de hornos de pirólisis y de catálisis. Dicha lista no es exhaustiva.

15 El tercer objeto de la presente invención se refiere a vidrios de aluminio-silicato y litio, que son precursores de materiales vitrocerámicos de la invención, tales como se describen anteriormente. Los vidrios de aluminio-silicato y litio, que conjuntamente contienen SnO_2 y CeO_2 y/o MnO_2 , en las cantidades especificadas anteriormente, y que son precursores de los materiales vitrocerámicos de la invención, son de hecho novedosos y por lo tanto constituyen el tercer objeto de la invención. Dichos vidrios novedosos presentan ventajosamente una composición que corresponde con aquella especificada anteriormente para los materiales vitrocerámicos de la invención.

20 Los vidrios novedosos anteriormente mencionados presentan una composición que no contiene, excepto por trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio. Ventajosamente, los vidrios novedosos anteriormente mencionados solamente contienen como un agente clarificante la combinación " $SnO_2 + CeO_2$ y/o MnO_2 " dentro del significado de la invención.

25 El cuarto objeto de la presente invención se refiere a un método para preparar un material vitrocerámico de la invención, tal como se describe anteriormente. De forma clásica, dicho método comprende el tratamiento térmico de un vidrio de aluminio-silicato de litio, que es un precursor de dicho material vitrocerámico, en condiciones que aseguran su ceramización, no conteniendo el vidrio anteriormente mencionado, con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio. Dicho tratamiento de ceramización se conoce de por sí.

30 De forma característica, de acuerdo con la invención, se lleva a cabo en el vidrio anteriormente mencionado cuya composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos con respecto al peso total, comprende:

- del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 % de SnO_2 ; y
- del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 % de CeO_2 y/o MnO_2 .

35 Los materiales vitrocerámicos producidos presentan ventajosamente una composición que corresponde a una de las composiciones especificadas anteriormente para los materiales vitrocerámicos de la invención.

40 El quinto objeto de la presente invención se refiere a un método para preparar un artículo hecho a partir de un material vitrocerámico de la invención. El método anteriormente mencionado comprende de forma clásica tres etapas sucesivas como sigue:

- la fundición de un vidrio de aluminio-silicato de litio o de una carga inorgánica, que es un precursor de dicho vidrio, no conteniendo dicho vidrio o dicha carga, con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio y conteniendo una cantidad eficaz y no excesiva de al menos un agente clarificante; seguido de la clarificación del vidrio en estado fundido obtenido;
- el enfriamiento del vidrio clarificado en estado fundido obtenido y, simultáneamente, su conformación en la forma deseada para el artículo buscado;
- la ceramización de dicho vidrio con forma.

50 De forma característica, de acuerdo con la invención, el vidrio anteriormente mencionado o la carga anteriormente mencionada en cuestión presentan una composición que contiene conjuntamente óxido de estaño y óxido de cerio y/u óxido de manganeso en las cantidades a continuación, expresadas en porcentajes en peso de óxidos con respecto al peso total:

- del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 % de SnO_2 ; y
- del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 % de CeO_2 y/o MnO_2 .

60 El componente de material vitrocerámico del artículo producido ventajosamente presenta una composición que corresponde a una de las composiciones especificadas anteriormente para los materiales vitrocerámicos de la invención.

Dentro del alcance de los métodos anteriores, SnO_2 y CeO_2 y/o MnO_2 actúan eficientemente, en las cantidades indicadas, para la clarificación del vidrio precursor.

65

Se indicó además que las combinaciones específicas “SnO₂ + CeO₂ y/o MnO₂” descritas tienen una acción beneficiosa en la estabilidad del color (obtenida por la acción de al menos un tinte de óxido metálico cuyo elemento metálico es propenso a existir con varias valencias) en el envejecimiento de los materiales vitrocerámicos. De esta manera, de acuerdo con una realización preferida de los métodos anteriores, la composición de vidrio o carga (precursor) incluye una cantidad eficaz de al menos un tinte de óxido metálico cuyo elemento es propenso a existir con varias valencias (ventajosamente V₂O₅) y SnO₂ + CeO₂ y/o MnO₂ actúan eficientemente en las cantidades indicadas para clarificar el vidrio precursor y para la estabilización del color de los materiales vitrocerámicos durante el envejecimiento. SnO₂ + CeO₂ y/o MnO₂ actúan ventajosamente en la preparación de artículos de material vitrocerámico coloreados con vanadio, en la preparación de placas vitrocerámicas oscuras, en particular, destinadas a cocinar.

Como se ha especificado anteriormente, la reducción en la transmisión de materiales vitrocerámicos durante el proceso de envejecimiento se refiere a la continuación de la reducción del vanadio. El inventor observó de esta manera, dentro del alcance de la presente invención, que la presencia de manganeso y/u óxido de cerio limita la reducción del vanadio y en consecuencia hace posible controlar mejor las propiedades de coloración de vitrocerámica.

La invención, tal como se describe anteriormente, puede además entenderse perfectamente como una invención de uso. De esta manera también tiene un objeto:

- el uso de SnO₂ en combinación con CeO₂ y/o MnO₂ en las siguientes cantidades, expresadas en porcentajes de óxido en peso de la composición del vidrio anteriormente mencionado:

a. del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 % de SnO₂; y
 b. del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 % de CeO₂ y/o MnO₂;
 para la clarificación de un vidrio, precursor de un material vitrocerámico que contiene una solución de sólidos de β-cuarzo o β-espodumeno (solución de sólidos de β-cuarzo y β-espodumeno) como fase o fases cristalinas principales (el vidrio anteriormente dicho y de esta manera el material vitrocerámico anteriormente dicho) que no contiene, excepto por trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio;

- el uso de SnO₂ en combinación con CeO₂ y/o MnO₂ en las siguientes cantidades, expresadas en porcentajes de óxido en peso de la composición del vidrio anteriormente mencionado:

a. del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 % de SnO₂; y
 b. del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 % de CeO₂ y/o MnO₂;

para la clarificación de un vidrio, precursor de un material vitrocerámico que contiene (i) una solución de sólidos de β-cuarzo o β-espodumeno (solución de sólidos de β-cuarzo y β-espodumeno) como fase o fases cristalinas principales; (ii) excepto por trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio; y (iii) una cantidad eficaz de al menos un tinte de óxido metálico cuyo elemento metálico es propenso a existir con varias valencias, que consiste ventajosamente en V₂O₅; y adicionalmente, para la estabilización del color durante el envejecimiento de los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de dicho vidrio.

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos.

De forma más precisa, los ejemplos E, F, H e I ilustran la invención anteriormente mencionada mientras que los ejemplos A, B, C, D y G son ejemplos comparativos.

I. Clarificación del vidrio

La Tabla 1 a continuación indica:

en su primera parte, composiciones en peso de los vidrios en cuestión; y
 en su segunda parte, el número de burbujas por cm³ de los vidrios anteriormente mencionados.

Los vidrios se prepararon de forma habitual a partir de óxidos y/o compuestos fácilmente descomponibles tales como nitratos y carbonatos. Los materiales brutos se mezclan para obtener una mezcla homogénea.

Se colocaron aproximadamente 800 g de materiales brutos en crisoles de sílice. Los crisoles se introdujeron en un horno precalentado a 1.400 °C. Después se sometieron al siguiente ciclo de fundición:

- 160 min de 1.400 a 1.600 °C,
- 100 min de 1.600 a 1.650 °C,
- 110 min a 1.650 °C.

ES 2 684 754 T3

Los vidrios se enrollaron hasta un espesor de 6 mm y después se calentaron a 650 °C durante 1 h. El número de burbujas se contó automáticamente por una cámara acoplada a un analizador de imagen.

5 Se ensayaron seis lotes. Difieren principalmente en la naturaleza del compuesto o compuestos que actúan como un agente clarificante:

- el lote que corresponde al ejemplo A contiene óxido de arsénico (As_2O_3 : 0,6 %) (y un 0,2 % de V_2O_5 , como un tinte);
- el lote que corresponde al ejemplo B contiene solamente óxido de estaño (SnO_2 : 0,2 %);
- 10 - el lote que corresponde al ejemplo C contiene solamente óxido de cerio (CeO_2 : 1 %);
- el lote que corresponde al ejemplo D contiene óxido de estaño (SnO_2 : 0,2 %) y óxido de cerio (CeO_2 : 0,5 %);
- el lote que corresponde al ejemplo E contiene óxido de estaño (SnO_2 : 0,2 %) y óxido de cerio (CeO_2 : 1 %);
- el lote que corresponde al ejemplo F contiene óxido de estaño (SnO_2 : 0,2 %) y óxido de manganeso (MnO_2 : 1 %).

15 Los lotes E y F ilustran la invención.

El ciclo de fundición es corto para generar suficientes burbujas para el fin de diferenciar los rendimientos de clarificación de los diversos productos ensayados (As_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 , $\text{SnO}_2 + \text{CeO}_2$, $\text{SnO}_2 + \text{MnO}_2$). Puede estimarse que el vidrio obtenido a partir de este ensayo con menos de 400 burbujas/cm³ puede producirse a una escala industrial con calidad suficiente.

20

Tabla 1

Ejemplos	A	B	C	D	E	F
Composición (% en peso)						
SiO_2	68,50	69,03	68,20	68,53	68,03	68,03
Al_2O_3	19,3	19,3	19,3	19,3	19,3	19,3
Li_2O	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
MgO	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
ZnO	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
TiO_2	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
ZrO_2	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
BaO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
SnO_2		0,2		0,2	0,2	0,2
MnO_2						1
CeO_2			1	0,5	1	
As_2O_3	0,6					
V_2O_5	0,2	0,07	0,1	0,07	0,07	0,07
Número de burbujas/cm ³	110	720	1,270	790	365	350

25 Los ensayos claramente muestran que SnO_2 y CeO_2 , solos, a las cantidades indicadas (0,2 y 1 % en peso, respectivamente), son mucho menos eficaces como un agente clarificante que As_2O_3 usado en la cantidad indicada. La combinación $\text{SnO}_2 + \text{CeO}_2$ con un 0,2 % de SnO_2 y un 0,5 % de CeO_2 no es mucho más eficaz. Sorprendentemente, las combinaciones $\text{SnO}_2 + \text{CeO}_2$ y $\text{SnO}_2 + \text{MnO}_2$ usadas en los lotes E y F dan resultados satisfactorios.

30 II. Clarificación y ceramización del vidrio

A continuación se demuestra que la clarificación de acuerdo con la invención no modifica significativamente las propiedades (dilatación térmica, color y transmisión) de los materiales vitrocerámicos preparados y que, por el contrario, se observa un efecto positivo en el envejecimiento.

35 Se prepararon (técnica anterior e invención) y ceramizaron vidrios; las propiedades de las cerámicas obtenidas se midieron después (después de ceramizar y después de envejecer).

40 Los materiales brutos se llevaron a 1.500 °C después se realizó la fundición a 1.650 °C durante 6 h. El vidrio se enrolló a un espesor de 6 mm y se recalentó a 650 °C durante 1 h.

Las piezas de vidrio se ceramizaron en un horno estático de acuerdo con el siguiente horario de calentamiento:

ES 2 684 754 T3

- 20 min de temperatura ambiente a 600 °C,
- 45 min de 600 a 820 °C,
- 20 min de 820 a 930 °C,
- 15 min a 930 °C.

5 Después de ceramizar, se tomaron mediciones del coeficiente de expansión térmica, la transmisión integrada Y y la transmisión a 1.050 nm. Las transmisiones se midieron en una muestra de 3 mm de espesor. Y se midió usando iluminación D65.

10 El envejecimiento se realiza durante 100 h a 700 °C en un horno estático. Después del envejecimiento anteriormente mencionado, se midieron de nuevo el coeficiente de expansión térmica, la transmisión integrada Y y la transmisión a 1.050 nm.

15 Las composiciones de los vidrios y los materiales vitrocerámicos así como las propiedades de los materiales anteriormente mencionados se dan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Ejemplos	G	H	I
Composición (% en peso)			
SiO ₂	69,54	69,23	68,63
Al ₂ O ₃	19,4	18,5	18,8
Li ₂ O	3,6	3,4	3,5
MgO	1,1	1	1,1
ZnO	1,7	1,5	1,5
TiO ₂	2,5	2,6	2,7
ZrO ₂	1,9	1,7	1,7
BaO		0,8	0,8
SnO ₂	0,2	0,2	0,2
MnO ₂			1
CeO ₂		1	
V ₂ O ₅	0,06	0,07	0,07
Después de ceramizar			
Expansión (25-700 °C) (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)		0,3	1,1
Y	3,7	4,4	1,4
T a 1.050 nm (%)	74,9	76	73
Después de ceramizar y curar			
Expansión (25-700 °C) (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)		0,3	1,2
Y	2,3	4,4	1,2
T a 1.050 nm (%)	74,7	76,7	73

20 La muestra en el ejemplo G (técnica anterior) solamente contiene óxido de estaño (SnO₂), mientras que aquellos en los ejemplos H e I (invención) contienen SnO₂ + CeO₂ y SnO₂ + MnO₂, respectivamente, en cantidades adecuadas como un agente clarificante.

25 Después del envejecimiento, el parámetro "transmisión integrada Y" disminuyó significativamente en el Ejemplo G. En los ejemplos H e I, la reducción observada es menos. Para los ejemplos anteriormente mencionados H e I, el envejecimiento no deteriora ni la transmisión Y ni la transmisión a 1.050 nm.

30 La figura 1 adjunta, que muestra las curvas de transmisión (T = f(λ)) de los productos de acuerdo con los ejemplos G (técnica anterior) y H (invención), también puede considerarse. Realmente, la transmisión como una función de la longitud de onda se midió en las muestras de 0,5 mm de espesor después de la ceramización (G', H') y después de la ceramización y el envejecimiento (G'', H'').

35 Para la muestra en el ejemplo G, que no contiene CeO₂, las curvas G' y G'' presentan un valle entre 400 y 500 nm. La absorción aumenta en esta región con el envejecimiento. Esta absorción se atribuye a la presencia de vanadio en su forma más reducida (V³⁺) (véase "Optical Spectra of the various valence states of Vanadium in Na₂O. SiO₂ glass" por W.D. Johnston, Journal of the America Ceramic Society (48)12, p 608-610).

Para la muestra en el ejemplo H, que contiene $\text{SnO}_2 + \text{CeO}_2$, dicho valle ni existe para la curva H' (antes del envejecimiento: después de la ceramización) ni para la curva H'' (después de la ceramización y el envejecimiento). A partir de esto puede deducirse que la presencia de cerio limita la reducción del vanadio por el estaño y de esta manera da lugar a la formación de una menor cantidad de V^{3+} , ya sea durante la ceramización o el envejecimiento.

5

REIVINDICACIONES

1. Un material vitrocerámico que contiene una solución de sólidos de β -cuarzo o (y) β -espodumeno como fase o fases cristalinas principales y esencialmente libre de arsénico y antimonio, la composición del cual, expresada en porcentajes en peso de óxidos, consiste esencialmente en: SiO_2 50-75; Al_2O_3 17-27; Li_2O 2-6; MgO 0-5; ZnO 0-5; TiO_2 0-5; ZrO_2 0-5; BaO 0-3; SrO 0-3; CaO 0-3; Na_2O 0-3; K_2O 0-3; P_2O_5 0-8; B_2O_3 0-3; SnO_2 0,15-0,3, ventajosamente 0,15-0,25; CeO_2 y/o MnO_2 0,7-1,5, ventajosamente 0,8-1,5.
2. El material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 1, la composición del cual, expresada en porcentajes en peso de óxidos, consiste esencialmente en: SiO_2 65-70; Al_2O_3 18-22; Li_2O 2,5-4; MgO 0,5-2; ZnO 1-3; TiO_2 1,5-3,5; ZrO_2 0-2,5; BaO 0-2; SrO 0-2; CaO 0-2; Na_2O 0-1; K_2O 0-1,5; P_2O_5 0-3; SnO_2 0,15-0,25; CeO_2 y/o MnO_2 0,8-1,5.
3. El material vitrocerámico de acuerdo con 1 o 2, la composición del cual, expresada en porcentajes en peso de óxidos, consiste esencialmente en: SiO_2 65-70; Al_2O_3 18-19,8; Li_2O 3,8; MgO 0,55-1,5; ZnO 1,2-2,8; TiO_2 1,8-3,2; BaO 0-1,4; SrO 0-1,4, con $\text{BaO}+\text{SrO}$ 0,4-1,4, con $\text{MgO}+\text{BaO}+\text{SrO}$ 1,1-2,3; ZrO_2 1,0-2,5; Na_2O 0-1,0; K_2O 0-1,0, con $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 0-1,0, con $(2,8\text{Li}_2\text{O}+1,2\text{ZnO})/5,2\text{MgO} > 1,8$; SnO_2 0,15-0,3 ventajosamente 0,15-0,25; CeO_2 y/o MnO_2 0,7-1,5 ventajosamente 0,8-1,5.
4. El material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, la composición del cual comprende además una cantidad eficaz de al menos un colorante, ventajosamente seleccionado de CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , CuO y V_2O_5 .
5. Un artículo hecho a partir de un material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que consiste notablemente en una placa vitrocerámica, un utensilio de cocina, una placa de horno microondas, una ventana de chimenea, una puerta de incendios, una ventana de incendios, una ventana de horno de pirólisis o de catálisis.
6. Un vidrio de aluminio-silicato de litio, que es un precursor de un material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, la composición del cual corresponde a aquella de un material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
7. Un método para preparar un material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende el tratamiento térmico de un vidrio de aluminio-silicato de litio, que es un precursor de dicho material vitrocerámico, en condiciones que aseguran su ceramización, no conteniendo dicho vidrio, con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio, **caracterizado por que** la composición de dicho vidrio corresponde a aquella de un material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
8. Un método para preparar un artículo de acuerdo con la reivindicación 5, que está hecho de un material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuyo método comprende sucesivamente:
- fundir un vidrio de aluminio-silicato de litio o una carga inorgánica, que es un precursor de dicho vidrio, no conteniendo dicho vidrio o dicha carga, con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio y conteniendo una cantidad eficaz y sin exceso de al menos un agente clarificante; seguido de clarificar el vidrio en estado fundido obtenido;
 - enfriar el vidrio clarificado en estado fundido obtenido y, simultáneamente, darle forma de la forma deseada para el artículo buscado;
 - ceramizar dicho vidrio con forma,
- caracterizado por que** la composición de dicho vidrio o dicha carga corresponde a aquella de una vitrocerámica de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado por que** se usan eficazmente SnO_2 y CeO_2 y/o MnO_2 , en las cantidades indicadas, para clarificar dicho vidrio precursor.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado por que** la composición de dicho vidrio o dicha carga comprende una cantidad eficaz de al menos un colorante de tipo óxido metálico, el metal del cual es capaz de existir en diferentes valencias, ventajosamente que consiste en V_2O_5 ; y **por que** se usan eficazmente SnO_2 y CeO_2 y/o MnO_2 , en las cantidades indicadas, para clarificar el dicho vidrio precursor y estabilizar el color del material vitrocerámico durante el envejecimiento.
11. Uso de SnO_2 en combinación con CeO_2 y/o MnO_2 , en las cantidades a continuación, expresadas en porcentajes en peso de óxidos de la composición de dicho vidrio:
- del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 % de SnO_2 ; y
 - del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 % de CeO_2 y/o MnO_2 ,

para la clarificación de un vidrio que es el precursor de un material vitrocerámico que contiene (i) una solución sólida de β -cuarzo o (y) de β -espodumeno como fase o fases cristalinas predominantes y, (iii) con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio.

5 12. Uso de SnO_2 en combinación con CeO_2 y/o MnO_2 , en las cantidades a continuación expresadas en porcentajes en peso de óxidos de la composición de dicho vidrio:

- del 0,15 al 0,3 %, ventajosamente del 0,15 al 0,25 % de SnO_2 ; y
- del 0,7 al 1,5 %, ventajosamente del 0,8 al 1,5 % de CeO_2 y/o MnO_2 , para:

- 10
- (A) clarificar un vidrio que es el vidrio precursor de un material vitrocerámico que contiene (i) una solución sólida de β -cuarzo o (y) de β -espodumeno como fase o fases cristalinas predominantes; (ii) con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio; y (iii) una cantidad eficaz de al menos un colorante de tipo óxido metálico, el metal del cual es capaz de existir en diferentes valencias, ventajosamente que consiste en V_2O_5 ; y
- 15
- (B) estabilizar el color del material vitrocerámico obtenido a partir de dicho vidrio durante el envejecimiento.

